



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02175602 A**(43) Date of publication of application: **06.07.90**

(51) Int. Cl.

**C01B 13/32**  
**C01G 25/02**
(21) Application number: **63332150**(71) Applicant: **RICOH CO LTD**(22) Date of filing: **28.12.88**(72) Inventor: **TAKAHASHI HIROYUKI**

(54) **PRODUCTION OF ULTRAFINE PARTICLE  
METAL OXIDE COMPOSITION AND ULTRAFINE  
PARTICLE ZIRCONIUM OXIDE COMPOSITION  
OBTAINED THEREBY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a composition having high density and large strength and especially suitable as zirconia ceramic raw material by solubilizing an aqueous solution of salt of a metal different from a metal of a metal alkoxide in W/O type microemulsion and then adding the metal alkoxide to the solution and hydrolyzing the metal oxide.

**CONSTITUTION:** When ultrafine-particle metal oxide

composition is produced by hydrolysis reaction of a metal alkoxide in surfactant-water-nonpolar organic liquid based W/O type, the reaction is carried out as follows: An aqueous solution of salt of one or more kinds of metal different from a metal contained in a metal alkoxide are solubilized in W/O type microemulsion and the metal alkoxide is added thereto and hydrolyzed to provide the aimed composition. The ultrafine-particle zirconium oxide composition obtained by the above-mentioned method is a composition containing oxide of at least one metal selected from Ca, Mg, Y and lanthanoid based element in particle unit and uniformly dispersed state and having 21000 $\text{\AA}$ ; particle diameter.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月6日

C 01 B 13/32  
C 01 G 25/02

6939-4G  
8216-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 超微粒子状金属酸化物組成物の製法及びそれによつて得られた超微  
粒子状酸化ジルコニウム組成物

⑯ 特 願 昭63-332150

⑰ 出 願 昭63(1988)12月28日

⑱ 発 明 者 高 橋 裕 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子状金属酸化物組成物の製法及びそれによつて得られた超微粒子状酸化ジルコニウム組成物

2. 特許請求の範囲

1. 界面活性剤-水-無極性有機液体系W/O型マイクロエマルジョン中での金属アルコキシドの加水分解反応による超微粒子状金属酸化物組成物の製法において、金属アルコキシドに含まれる金属とは異なる1種またはそれ以上の金属の塩の水溶液をW/O型マイクロエマルジョン中に可溶化させた後、金属アルコキシドを添加し、加水分解反応を行うことを特徴とする超微粒子状金属酸化物組成物の製法。
2. カルシウム、マグネシウム、イットリウム及びランタニド系元素から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を粒子単位で均一に分散して含有する超微粒子状酸化ジルコニウム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は超微粒子状金属酸化物、特にジルコニア系セラミックス原料として好適に用いられる酸化ジルコニウム超微粒子及びその製法に関するものである。

〔従来技術〕

従来、ジルコニア微粒子の製造法としては硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等の水溶性ジルコニウム塩を含む水溶液をアンモニア水等により中和してジルコニウムの水酸化物の沈澱を生成させ、この沈澱を过滤、水洗した後、乾燥仮焼する方法、あるいは水溶性ジルコニウム塩の水溶液を加熱加水分解反応してゾルを生成させ、これを乾燥、仮焼する方法等が知られている。この場合、ジルコニア微粉体中には安定化剤としてカルシウム、マグネシウム、イットリウム、あるいはセリウム等のランタニド系元素の酸化物を含有させることが推奨されているが、かかる安定化剤

のジルコニアへの含有は上記金属の塩を水溶性ジルコニウム塩の水溶液に添加したり、あるいは上記金属の塩又は酸化物を仮焼段階で添加したりすることにより行なわれている。(特開昭63-185821)

このようにして得られたジルコニア微粉体はこれを焼結してジルコニア系セラミックスとして使用することができるが、上記の従来方法によって水酸化物や酸化物のゾルを得た後、乾燥して得られる粉体は凝集粒子がほぐれ難く、容易に微粉体とすることができず、これをそのままセラミックス原料として使用すると、成形性、焼結性に大きく影響し、十分に満足な焼結体ができない欠点があった。

安定化されたジルコニア焼結体を得るためには安定化剤を均一に分散させて固溶させることが必要だが、従来知られている方法はこの点で十分満足できるものではない。

従来より、この酸化ジルコニウムのセラミックス原料としての要求を満足させるために加水

分解生成物中の水酸化物の量を極力減らす方法(特開昭58-79818)、乾燥時の凝集を防止するために有機溶媒を用いる方法(特公昭54-25523)、ジルコニウム塩単独、又はジルコニウム塩とマグネシウム、カルシウム及び3価以上の原子価を有する金属元素から選ばれた少なくとも1種の塩からなる水溶液の乾燥方法としてスプレードライヤーを使用する方法(特開昭60-86025)等が提案されているが、必ずしも満足すべきものではない。

また、最近の動きとして高性能セラミックスはその特性の向上や、さらにはその特性の定量的管理が要求されてきており、成形剤として有機高分子系のバインダーを用い、焼結助剤に代えて高温焼結を行なうなど、骨材(主成分酸化物)に加える助剤(成形剤、焼結剤、安定剤)を低減させ、焼結体としての純度を高めようという動きがある。さらに、焼結性向上のため、粒径が小さく、しかもシャープな粒径分布をもつ粉体が必要とされている。

- 3 -

#### 〔目 的〕

本発明の目的は高密度で強度が大きく、優れたジルコニアセラミックスの作製を可能とする、上記条件を満たす酸化ジルコニウム微粒子原料及びその製法を提供することにある。

#### 〔構 成〕

本発明者は前記目的を達成するために鋭意研究をした結果、界面活性剤-水-無極性有機液体系W/O型マイクロエマルジョン中での金属アルコキシドの加水分解反応による超微粒子状金属酸化物組成物の製法において、金属アルコキシドに含まれる金属とは異なる1種またはそれ以上の金属の塩の水溶液をW/O型マイクロエマルジョン中に可溶化させた後、金属アルコキシドを添加し、加水分解反応を行うことを特徴とする超微粒子状金属酸化物組成物の製法を提供することによって前記目的が達成できることを見出した。

本発明の方法によって、ジルコニア系セラミックス原料として好適に用いられる超微粒子状

- 4 -

酸化ジルコニウム組成物が得られる。本発明の方法によって得られる超微粒子状酸化ジルコニウム組成物は、カルシウム、マグネシウム、イットリウム及びランタニド系元素から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を粒子単位で均一に分散して含有する、粒径が1,000Å以下、好ましくは300Å以下の超微粒子状酸化ジルコニウム組成物である。

W/O型マイクロエマルジョン中での金属アルコキシドの加水分解反応により金属酸化物微粒子を製造する方法としては特開昭63-185802号に開示されている方法があるが、本発明では金属アルコキシドに含まれる金属とは異なる1種または数種の金属の塩の水溶液をW/O型エマルジョン中に可溶化させた後、金属アルコキシドを添加することの特徴とする。

本発明の方法はジルコニア超微粒子の製造の他に、Al、V等の金属酸化物の超微粒子の製造に応用できるが、これだけに限られるものではなく、金属アルコキシドを形成する金属であ

れば良い。以下ジルコニア超微粒子の製造を例にとって本発明を詳細に説明する。

本発明による金属酸化物微粒子は、界面活性剤-水-無極性有機液体系W/O型エマルジョンにおいて、水溶性又は油溶性の界面活性剤を吸着もしくは付着した、主として粒径1,000Å以下の超微粒子であり、一般には無極性有機溶媒中に分散された状態として得られる。

界面活性剤は1種または複数種のものが使用される。

油溶性界面活性剤が使用される場合には、油溶性界面活性剤単独で使用しても良いが、適宜アルコール、脂肪酸、非イオン性界面活性剤、アルカノールなどが添加されても良い。

一方、水溶性界面活性剤が使用される場合には、油溶化させておく必要から、アルコール、脂肪酸、非イオン性界面活性剤、アルカノールなどを添加し、油溶性にして、微粒子の生成が行なわれる。例えば界面活性剤-水-アルカノール無極性有機溶媒系W/Oエマルジョンが良

好に使用される。

無極性有機液体に対する界面活性剤及び水の一般的に望ましい使用濃度はそれぞれ0.01~1 mol/kg及び0.01~10 mol/kgである。

ちなみに、界面活性剤/水/無極性有機溶剤のW/O型マイクロエマルジョンは水の高分散系で熱力学的に安定した溶液である。

本発明に係る超微粒子状金属酸化物の製造で使用される水溶性又は油溶性界面活性剤の代表例としては



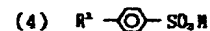
(但し、 $R^1$ は $C_6 \sim C_{18}$ のアルキル基で好ましくは不飽和アルキル基、側鎖アルキル基である。 $M$ はアルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)



(但し、 $R^1$ 及び $M$ は前記(1)と同じである。)

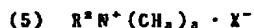


(但し、 $R^1$ 及び $M$ は前記(1)と同じである。)



- 7 -

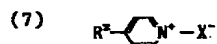
(但し、 $R^2$ 及び $M$ は前記(1)と同じである。)



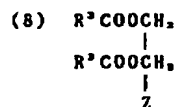
(但し、 $R^2$ は $C_6 \sim C_{18}$ のアルキル基、 $X^-$ はハロゲンイオンである。)



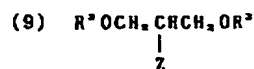
(但し、 $R^2$ 及び $X^-$ は前記(5)と同じである。)



(但し、 $R^2$ 及び $X$ は前記(5)と同じである。)

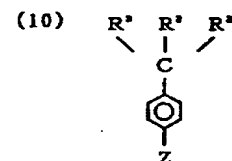


(但し、 $R^2$ は $C_6 \sim C_{18}$ のアルキル基、 $Z$ は $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 若しくは $-COOH$ のアルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)

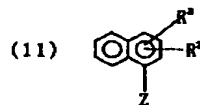


(但し、 $R^2$ 及び $Z$ は前記(8)と同じである。)

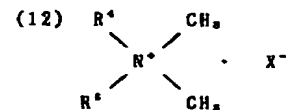
- 8 -



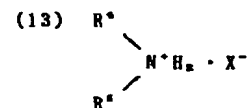
(但し、 $R^3$ 及び $Z$ は前記(8)と同じである。)



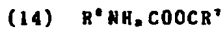
(但し、 $R^3$ 及び $Z$ は前記(8)と同じである。)



(但し、 $R^4$ 及び $R^5$ はともにアルキル基で両アルキル基の全炭素数が10~36のものである。 $X^-$ はハロゲンイオンである。)



(但し $R^4$ 、 $R^5$ 及び $X^-$ は前記(12)と同じである。)



(但し、 $R^6$ は $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_{12}$ の飽和、不飽和又は側鎖アルキル基、 $R^7$ は $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_{12}$ の飽和、不飽和又は側鎖アルキル基である。)

などがあげられる。

また、これら界面活性剤に添加されるアルコール、脂肪酸、非イオン界面活性剤及び／又はアルカノール（米国デュポン社製の陰イオン界面活性剤であるアルキルアリールスルホン酸塩）を例示すれば下記のものゝあげられる。

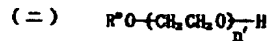
(イ) アルコール（炭素数が1～20、好ましくは1～10のアルキル基を有するもの）

(ロ) 脂肪酸（炭素数が1～20、好ましくは1～10のアルキル基を有するもの）



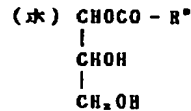
(但し、 $R^8$ は炭素数1～20、好ましくは1～10のアルキル基であり、特に好ましくは不

飽和又は側鎖アルキル基である。 $n$ は1～20、好ましくは1～10の整数である。)

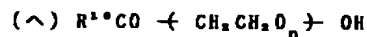


(但し、 $R^9$ は前記式(ハ)と同じである。

$n'$ は1～20、好ましくは4～10の整数である。)



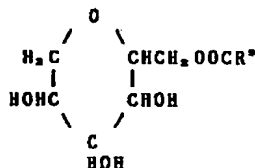
(但し、 $R^9$ は炭素数8～20のアルキル基であり、好ましくは不飽和又は側鎖アルキル基である。)



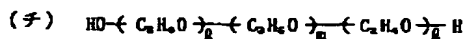
(但し、 $R^{10}$ は炭素数4～20、好ましくは8～18のアルキル基であり、特に好ましくは不飽和又は側鎖アルキル基である。 $n$ は前記式(ハ)と同じである。)

- 11 -

(ト)



(但し、 $R^8$ は前記式(水)と同じである。)



(但し、 $m$ は1～10、好ましくは1～3の整数、 $n$ は5～20、好ましくは5～10の整数である。)

(リ) アルキルアリールスルホン酸塩

これら界面活性剤（アルカノールを含む）、アルコール、脂肪酸などはそれぞれが単独で使用されてもよいが2種以上併用されてもかまわない。無極性有機液体は、分散液が調製された際には、主として非水系分散媒として存在するものである。このような有機液体（有機溶媒）としては、種々のものが使用され得るが代表例として、ケロシン、アイソパーH（商品名、エッソスタンダード石油社製）のごとき石油系炭

- 12 -

化水素；ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレンのごとき無極性炭化水素；四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼンのごときハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルのごときエーテル；エチルアセテート、プロピルアセテート、フェニルアセテートのごときエステル；オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ベンゾルアルコールのごときアルコールなどがあげられ、中でもシクロヘキサンの使用が特に有効である。これら溶剤は単独で用いても良いし、二種以上が併用されても良い。本発明の微粒子体を製造するには、界面活性剤-水-無極性有機液体系W/O型マイクロエマルション相に、ジルコニア系セラミックス原料を焼結する場合の安定化剤として働くカルシウム、マグネシウム、イットリウムあるいはセリウム等のランタニド系元素から選ばれた少なくとも1種の金属の塩の水溶液を可溶化さ

せておき、これにジルコニウムアルコキシドを添加して加水分解させればよい。上記ジルコニウムアルコキシドに対する金属塩の比はジルコニア系セラミックス原料粉体として焼結された場合、最も安定化するような比に決められてよい。通常1.0~30mol%（より好ましくは0.1~10mol%）とすることが好ましい。また本発明で用いられる金属アルコキシドのアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル基などが挙げられる。上記加水分解反応は触媒の存在下行なうと一層有利であり、触媒としては硫酸、塩酸などが使用できる。また、上記金属塩としては、硫酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩などが挙げられるが、金属の種類により塩の水への溶解性が異なるためある程度、溶解度の大きいものが好ましい。さらにこの加水分解反応による微粒子の製造は攪拌条件下で行なうのが好ましい。

かくして製造された本発明の金属酸化物超微粒子を含有するマイクロゲル分散液にあっては、

- 15 -

#### 実施例 1

界面活性剤としてNP-6  $C_{12}H_{25}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$  を用い、無極性溶媒としてシクロヘキサンを用い、さらに金属塩および金属アルコキシドとして、それぞれ硫酸イットリウム、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、触媒として硫酸を用いて、超微粒子の製造を行なった。まず、後に添加するジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドに対して10mol%の硫酸イットリウムを含む $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を、0.2mol/kgのNP-6/シクロヘキサン溶液に可溶化させた。これが一定の時間経過後、可溶化平衡に達した後、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドを添加し、マグネティックスターラーで攪拌して加水分解反応を完了させた(25℃)。所定時間攪拌後、メッシュ上にサンプリングし、電子顕微鏡で粒子の形状、粒径などを観察した。

$\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液/NP-6/シクロヘキサン系の可溶化状態は第1図のようであった。球状で凝集のないきれいな超微粒子が得られたのは $R_s$ ：

超微粒子体に油溶性界面活性剤の親水基側が強く付着乃至は吸着し、そして、それが無極性有機溶剤中に分散された状態を呈している。本発明におけるマイクロゲル自体は水不溶性のため水性、油性の両方に分散が可能である。従って、本発明の超微粒子の製造では、必要により、後に分散媒を有機液体から水に代えることが考えられてよい。

本発明により得られる、カルシウム、マグネシウム、イットリウム、あるいはセリウム等のランタニド系元素から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物（焼結安定剤）を粒子単位で均一に分散させた酸化ジルコニウム超微粒子は、その粒径がほぼ1,000Å以下（通常超微粒子と呼ばれる）の球状粒子であり、さらにシャープな粒径分布を有する。このことは安定化剤が均一に分散されていることに加え、安定化されたジルコニア焼結体を得るための重要な要素となる。

次に実施例を示す。

- 16 -

$(\text{H}_2\text{SO}_4) / [\text{NP-6}]$  モル濃度比が0.3以下で、且つ $R_w : (\text{H}_2\text{O}) / [\text{NP-6}]$  モル濃度比が15以下の範囲であった。

$R_s = 0.1$ 、 $R_w = 5$ 、アルコキシド濃度0.1mol/kgとして120時間攪拌したところ、平均粒径280Åの球状の酸化ジルコニウム超微粒子が得られ、元素分析の結果、この酸化ジルコニウム超微粒子は約1mol%の酸化イットリウムを含むことがわかった。

#### 実施例 2

実施例1で用いた硫酸イットリウムに代えて、塩化カルシウムを用い、 $R_s = 0.15$ 、 $R_w = 10$ とする他は、実施例1と同様に行なったところ、平均粒径520Åの酸化ジルコニウム球状粒子が得られ、元素分析の結果約1%の酸化カルシウムを含むことがわかった。

#### 実施例 3

$R_s = 0.15$ 、 $R_w = 5$ とする他は実施例1と同様に行なったところ平均粒径350Åの酸化ジルコニウム球状粒子が得られ、元素分析の結果

も、実施例 1 と同様であった。

〔効 果〕

本発明の超微粒子状金属酸化物の製法は、金属塩を含む水溶液を可溶化させた W/O 型マイクロエマルジョンを調製し、これに金属アルコキシドを添加し、攪拌するという簡単な工程であるため、製造手段が簡単で製造コストが低く、且つ、工業的大量生産が容易に行なえる。また、本発明の方法によれば粒径が十分小さく（1000 Å 以下、好ましくは 500 Å 以下）、粒径分布のシャープな微粒子が得られ、したがってこれを焼結する場合には焼結性が大きく向上するため、焼結温度の低下や焼結時間の短縮が可能となり、焼結体製造についてのコスト低下につながる。

具体的に本発明の方法で得られる酸化ジルコニウム超微粒子は焼結安定化剤である金属酸化物が粒子単位で均一に分散された、微粒子であるので、従来のものに比べて非常に安定化されたジルコニウム系セラミックスが製造可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 で使用した  $H_2SO_4$  水溶液 / 界面活性剤 NP-6 / シクロヘキサン系の可溶化状態を示す状態図である。

特 許 出 願 人 株式会社リコー

代理人 弁理士 佐田 守雄 外 1 名



第 1 図

